Versuche zur Aufklärung der Kondensationsprodukte der Pseudobase des Chinolins mit aktiven Methylenverbindungen.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Hans Schwarzweiß

aus Luckenwalde (Deutschland)

Arlesheim 1941.

BUCHDRUCKEREI ARLESHEIM A.-G.

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren: H. Rupe und
P. Ruggli

T. Reichstein
Dekan

Basel, den 7. Mai 1940.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn Hans Schwarzweiß wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 29. April 41 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. Mai 40 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel: «Versuche zur Aufklärung der Kondensationsprodukte der Pseudobase des Chinolins mit aktiven Methylenverbindungen» kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chem. Institut der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Theoretischer Teil.

Unter Chinoliniumbasen versteht man Körper, die bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Chinoliniumsalze primär entstehen [1]). Sie lagern sich sekundär durch Isomerisationsvorgänge in die Pseudobasen um [2]). Auf Grund solcher Umlagerungen ist die Bildung von N-Methylchinolon zu erklären [3]).

Es ist die Frage, in welcher Stellung sich in der Pseudobase die Hydroxylgruppe befindet. Für die 2-Stellung spricht die Bildung der Chinolone aus den Pseudobasen durch Oxydation. Dagegen liefern die analogen Acridiniumsalze Acridone [4]). Als Beweis für die 2-Stellung muß man ferner die Synthese des N-Benzoyl-2-cyan-I, 2-dihydrochinolins und des N-Benzoyl-2-oxy-I, 2-dihydrochinolins anführen [5]).

Für die 4-Stellung der Hydroxylgruppe spricht die Entstehung des N-Methyl-4-cyan-I, 4-dihydrochinolins [6]).

Die dritte Möglichkeit wäre, daß die Pseudobase nicht mehr das Chinolingerüst enthält, sondern unter Ringöffnung in den N-Methyl-o-aminozimtaldehyd übergeht [7]). Diese Aufspaltung wird von anderen Autoren in Abrede gestellt [8]).

Die Pseudobasen sind unbeständig und äußerst reaktionsfähig. Sie lassen sich mit aktiven Methyl- und Methylengruppen kondensieren. Mit Hilfe dieser Reaktion haben A. Kaufmann und H. Brunner [9]) die Konstitutionsaufklärung der Pseudobasen versucht.

Ueberblickt man die Reihe dieser Arbeiten, muß man folgendes feststellen: Die aus Chinoliniumsalzen und Alkalilaugen entstehenden Pseudobasen zeigen Aldehydreaktionen, leiten sich

---

1. H. Decker, J. pr. [2], 45, 161 (1892).
2. A. Hantzsch und M. Kalb, B. 32, 3117 (1899).
3. W. Perkins und R. Robinson, Soc. 103, 1977 (1913).
4. H. Decker, J. pr. [2], 45, 193 (1892).
   W. Roser, A. 282, 370 (1894).
5. A. Reissert, B. 38, 1603 (1905); B. 38, 3415 (1905).
6. A. Kaufmann und A. Albertini, B. 42, 3776 (1909).
7. A. Kaufmann und P. Strübin, B. 44, 680 (1911).
   A. Kaufmann und J. M. Plà y Janini, B. 44, 2670 (1911).
   W. Roser, A. 282, 363 (1894).
   A. Claus und S. Schaller, J. pr. [2], 56, 210 (1887).
8. H. Decker und A. Kaufmann, J. pr. [2], 84, 219 (1911).
9. H. Brunner, Etude de la Condensation des Pseudo-Bases de Quinoléinium avec les corps renferment un groupe méthylique ou méthylenique actif, Thèse, Genève 1913.

also scheinbar vom Zimtaldehyd ab. Dagegen sind alle Kondensationsprodukte der Pseudobase mit Cyankalium oder mit Methylgruppen enthaltenden Körpern echte Dihydrochinoline. Auch die Reissertschen Körper gehören hierher.

Aus der Arbeit von Brunner und Kaufmann seien hier noch einige wichtige Punkte mitgeteilt. In dieser Arbeit kondensieren sie mit der Pseudobase folgende Methyl- resp. Methylengruppen enthaltende Körper:

Benzylcyanid (5), Phenylessigsäure (dieser Körper konnte nicht nach der angegebenen Vorschrift erhalten werden), Acetessigster, Nitromethan (9) (siehe Anhang). Diese Kondensationsprodukte, ausgenommen das mit Nitromethan, werden von Pikrinsäure gespalten in Methylchinolinpikrat unter Rückbildung des die Methylgruppe enthaltenden Körpers, eine Reaktion, die charakteristisch für diese Körper ist. Auch das N-Methyl-4-cyan-1, 4-dihydrochinolin [6]) zeigt die Pikrinsäurespaltung, die ein Beweis dafür ist, daß die Kondensationsprodukte echte Dihydrochinoline sind.

Alle Kondensationsprodukte zeigen keine Nitrosaminreaktion. Brunner und Kaufmann stellen nach der Reissertschen Vorschrift den N-Benzoyl-o-aminozimtaldehyd her, der die Reaktionen eines sekundären Amins zeigt und sich leicht mit Methylgruppen kondensieren läßt. Bei den Kondensationsprodukten bleibt die Nitrosaminreaktion aus. Sie schreiben daher den Körpern die Ringformel zu.

Gestützt auf die Arbeiten von A. Kaufmann und E. Vonderwahl [10]) entscheiden sich Brunner und Kaufmann zum Schluß für die 4-Stellung der Seitenkette in den Kondensationsprodukten, halten aber an der Meinung fest, daß primär Aldehydaufspaltung eintritt. Sie erklären die Serie der Reaktionen dadurch, daß an die konjugierte Doppelbindung -CH=CH-CH=O in 1,4-Stellung Anlagerung des die Methylgruppe enthaltenden Körpers erfolgt. Das Produkt geht unter Wasserverlust in einen Ring über.

In meiner Arbeit ist zunächst versucht worden, N-Methylchinolon [3]) mit Körpern mit aktiven Methylgruppen zu kondensieren (z. B. Acetophenon). Leider zeigt das **N-Methylchinolon nicht die geringste Neigung, eine derartige Reaktion einzugehen.**

Das N-Methylchinolon ist, obwohl ein Dihydrokörper, eine sehr beständige Verbindung, die sich destillieren läßt, und die leicht im Gegensatz zu den anderen Dihydrochinolinen ein Pi-

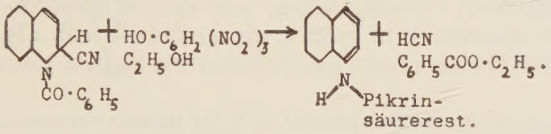
10. A. Kaufmann und E. Vonderwahl, B. 45, 1404 (1912).

krat liefert, das bei 127—128° schmilzt.

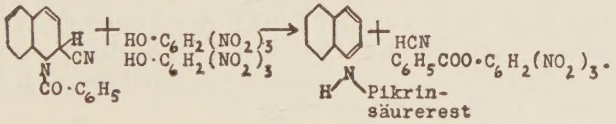
Nach Brunner und Kaufmann ist der wichtige Faktor bei Kondensationsreaktionen der Pseudobase die konjugierte Doppelbindung des Zimtaldehyds, aber auch im Chinolon liegt die gleich konjugierte Doppelbindung vor.

Die Pseudobase ist ferner mit Methyl- und Methylengruppen zu Körpern kondensiert worden, welche die Pikrinsäurespaltung zeigen: Acetophenon (1), Phenylessigester (2), Desoxybenzoin (4).

Auch der „Reissertsche Körper" (N-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin) ist ein Dihydrokörper. Er gibt die Pikrinsäurespaltung, wobei in absoluter alkoholischer Lösung **Blausäure, Benzoesäureäthylester** und **Chinolinpikrat** entstehen.

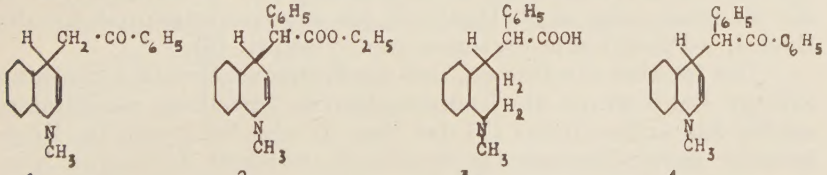


So groß ist die Tendenz zur Chinolinpikratbildung, daß in absoluter benzolischer Lösung der **Trinitrophenylester** der **Benzoesäure** und **Blausäure** gebildet werden.



Es zeigt sich, daß die Pikrinsäurespaltung für echte Dihydrochinoline eine charakteristische Reaktion ist.

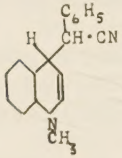
Die hier vorliegenden Dihydrochinoline (1, 2, 4) sind sehr empfindlich, verfärben im Licht und verschmieren beim längeren Aufbewahren. Sie geben keine Nitrosaminreaktion.



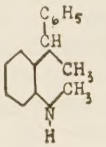
1. 2. 3. 4.

Die drei Dihydrochinoline sind mit Nickelkatalysator bei Atmosphärendruck hydriert worden. Der Desoxybenzoinkörper (4) spaltet dabei Desoxybenzoin ab. Die beiden anderen (1,2) nehmen ein Molekül Wasserstoff auf.

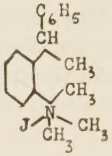
Alle Hydrierungsprodukte zeichnen sich durch große Beständigkeit aus. Sie lassen sich unzersetzt destillieren und zeigen keine Pikrinsäurespaltung mehr .



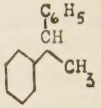
5.



6.



7.



8.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten des N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-benzylcyanids [9]) (5) beim Hydrieren. Es entstehen zwei Körper, Flüssigkeiten, von denen die eine ein schwer lösliches salzsaures Salz liefert, die andere durch alkalische Extraktion der Mutterlauge des salzsauren Salzes gewonnen werden kann.

Die erstere, genannt Base I (6), ist näher untersucht worden. Sie ist ein stabiler Körper, gibt ein salzsaures Salz, ein Pikrat und ein Perchlorat. Der Körper läßt sich leicht nitrosieren. Das Nitrosamin liefert ein sirupöses Hydrazinderviat, das ammoniakalische Silbernitrat- und essigsaure Kupfernitratlösung reduziert und beim Stehen an der Luft unter Ammoniakverlust die Ausgangsbase zurückbildet. Die Base I ist deshalb ein sekundäres Amin. Alle Derivate zeigen durch die Analyse, daß die empirische Formel $C_{16}H_{19}N$ die richtige ist.

Da der Körper noch eine aus dem Benzylcyanid stammende Phenylgruppe hat, muß man ihm Formel 6 zuschreiben, die durch die Tatsache gestützt wird, daß das Jodmethylat (7) der Base I sich beim Erhitzen im Bombenrohr zersetzt, und eine Flüssigkeit liefert, die einen Kohlenwasserstoff darstellt. Die Analyse spricht für eine Verbindung, die mit *a*-Methyldibenzyl (8) identisch sein muß. Dann ist das Hydrierungsprodukt, die Base I, o-Phenylisopropyl-monomethylanilin (6).

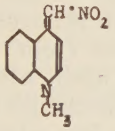
Das ist aber ein Beweis, daß die Kondensation in 4-Stellung erfolgt. Denn würde die Kondensation in 2-Stellung stattfinden, müßte das Jodmethylat (7) der Base I beim Zersetzen im Bombenrohr durch Verlust des Stickstoffs mitsamt der daran hängenden Alkylgruppen Aethylbenzol liefern, was die Analyse mit Sicherheit anzeigt.

Wie aus dem Kondensationsprodukt der Pseudobase mit Benzylcyanid durch Hydrierung die Base I entsteht, ist nicht festzustellen. Möglich ist, daß der Katalysator die Cyangruppe

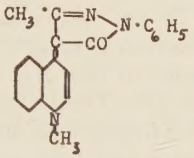
verseift [11]) und dann Kohlendioxyd abspaltet. Jedoch hat das Hydrierungsprodukt noch eine weitere Methylgruppe verloren, deren Verbleib völlig unbekannt ist.

Anhang.

Die Kondensation der Pseudobase mit aktiven Methylgruppen kann auch so verlaufen, daß Körper entstehen, welche die Pikrinsäurespaltung nicht zeigen, die teilweise Farbstoffe sind und sich schwer hydrieren lassen. Sie sind an der Luft beständig.



9.



10.

Das Kondensationsprodukt mit Nitromethan [9]) (9), das auch seinerzeit zum Patent angemeldet wurde [12]), ist nicht nach der angegebenen Vorschrift darzustellen (siehe praktischer Teil). Das Kondensationsprodukt mit Phenylmethylpyrazolon (10) ist ein roter Farbstoff, der auf tannierte Baumwolle aufzieht. Das Kondensationsprodukt mit Dihydromuconsäure ist rötlich gefärbt und gibt ein Pikrat. Die Analysenresultate sind nicht eindeutig.

Weitere Literatur.

M. Conrad und L. Limbach, B. 21, 521 (1888).
H. Decker, B. 36, 2568 (1903); J. pr. [2], 47, 223 (1893).
H. Decker und Th. v. Fellenberger, A. 356, 306 (1907).
A. Kaufmann und A. Albertini, B. 42, 1999 (1909); B. 44, 2052 (1911).
A. Reissert, B. 38, 3434 (1905).
E. Rosenhauer, B. 59, 946 (1926).
Tschischibabin, C. 1901 II. 543.
Wedekind, B. 34, 2070 (1901); A. 318, 103 (1901); A. 323, 257 (1902).

---

11. H. Rupe und M. Lenzlinger, Helv. 18, 256 (1935).
12. Frdl. X. 1317.

Experimenteller Teil.

Versuche mit N-Methyl-2-chinolon.

N-Methyl-2-chinolon [3]) wird mit Acetophenon, Phenylessigester und Benzylcyanid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid, Zinkchlorid, Natronlauge, Natriumamid und Natriumalkoholat bei verschiedenen Temperaturen versucht zu kondensieren. Die Versuche bleiben erfolglos.

Herstellung von N-Methyl-1,4-dihyrochinolyl-4-acetophenon.

5 g Chinolin und 5 g Dimethylsulfat werden unter Kühlung mit kaltem Wasser zur Reaktion gebracht, die feste Reaktionsmasse wird in 75 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbad klar gelöst und 5 g Acetophenon hinzugefügt. Dann läßt man unter Rühren mit einer Turbine in der Kälte langsam 7 cm^3 30%ige Natronlauge zutropfen. Die Temperatur darf nicht über 5° steigen. Es fällt ein gelber Körper aus, der über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und dann auf fein gestoßenes Eis gegossen wird. Man saugt scharf ab, trocknet und kristallisiert aus Benzin. Der schwach gelbe Körper (1) schmilzt bei 125—126° unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

4,910 mg Subst. gaben 14,710 mg CO_2 und 2,880 mg H_2O.
2,911 mg Subst. gaben 8,740 mg CO_2 und 1,720 mg H_2O.
8,642 mg Subst. gaben 0,403 cm^3 N_2 (20,5°, 733 mm).
9,011 mg Subst. gaben 0,419 cm^3 N_2 (20,5°, 732 mm).

$C_{18}H_{17}ON$ Ber. C 82,07 H 6,51 N 5,32%.
Gef. C 81,77;81,88 H 6,56;6,61 N 5,23; 5,21%.

Der Körper läßt sich aus Alkohol in kleinen Mengen ebenfalls umkristallisieren und ist dann fast weiß. Er verharzt jedoch ständig beim Kochen mit Alkohol, sodaß sich dieses Lösungsmittel nicht eignet. Am Licht verfärbt er sich langsam rot und riecht nach längerem Stehen nach Acetophenon, das sich als Semikarbazon nachweisen läßt. Der Körper ist eine Base. Beim Versuch, das Pikrat herzustellen, indem man alkoholische Pikrinsäure zur kalt hergestellten, alkoholischen Lösung der Substanz gibt, erhält man **Methylchinolinpikrat,** das aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 169° zeigt. Es ist mit Methylchinolinpikrat, hergestellt aus Dimethylsulfatchinolin und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, identisch, wie der Mischschmelzpunkt ergibt. Pikrinsäure spaltet also den Körper in Acetophenon und Methylchinolinpikrat.

Der Körper gibt kein Semikarbazon und kein Jodmethylat. Das Phenylhydrazon entsteht durch Zusammenreiben von äqui-

valenten Mengen der Substanz und des gereinigten Phenylhydrazins auf dem Uhrglas. Das Phenylhydrazon, das aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden kann, ist nicht lange haltbar. Es hat den Schmelzpunkt von 98—99°.

3,410 mg Subst. gaben 0,365 cm^3 N_2 (20°, 739 mm).

$C_{24}H_{23}N_3$ Ber. N 11,90 %.

Gef. N 12,13 %.

Jedoch gibt der Körper ein rotes Dinitrophenylhydrazon, das man auf folgende Weise herstellen kann: 1 g Dinitrophenylhydrazin wird mit 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und dann in 60 cm^3 siedendem Alkohol gelöst. Dann gibt man 0,5 g des Acetophenonkörpers in kleinen Portionen zur heißen Lösung hinzu und sorgt durch Schütteln dafür, daß Lösung eintritt. In der Kälte fällt ein roter Körper aus, dessen Menge durch Zusatz von Wasser noch vergrößert werden kann. Man saugt ab und kristallisiert aus Essigester um. Der Schmelzpunkt liegt bei 239—240°

2,199 mg Subst. gaben 0,313 cm^3 N_2 (21°, 739 mm).

$C_{24}H_{21}O_4N_5$ Ber. N 15,80 %.

Gef. N 16,07 %.

Herstellung von N-Methyl-tetrahydrochinolyl-4-acetophenon.

N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-acetophenon wird in der Kälte in Alkohol-Essigester-Gemisch (1:1) gelöst (etwa 20 g Substanz in ½ Liter Lösungsmittel) und mit Nickelkatalysator (gemeint ist der Basler Katalysator) unter Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur hydriert. Es wird ca. 1 Molekül Wasserstoff aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erstarrt das Oel bald. Der in allen Lösungsmitteln außer Wasser leicht lösliche Körper läßt sich aus Alkohol-Wasser-Gemisch (1:1) umkristallisieren, und man erhält ihn in Form weißer Nadeln. Er hat den Schmelzpunkt von 53°. Eine Reinigung durch Vakuumdestillation ist ebenfalls möglich (Siedepunkt 235—236°/12 mm). Die Ausbeute beträgt 50—60% der Theorie. (Siehe Formel 1 als Tetrahydroverbindung).

4,530 mg Subst. gaben 13,500 mg CO_2 und 2,880 mg H_2O (0,008 mg Rst.).

8,561 mg Subst. gaben 0,398 cm^3 N_2 (20,2°, 722 mm).

8,859 mg Subst. gaben 0,415 cm^3 N_2 (19,8°, 725 mm).

$C_{18}H_{19}ON$ Ber. C 81,46 H 7,22 N 5,28 %.

Gef. C 81,44 H 7,13 N 5,15; 5,21 %.

Der Körper ist eine Base, Pikrinsäure gibt ein Pikrat, das aus der alkoholischen Lösung beider Körper ausfällt und aus

Alkohol umkristallisiert einen unscharfen Schmelzpunkt von 153—154° zeigt. Pikrinsäure spaltet also nicht auf.

Das Semikarbazon, das man auf die übliche Weise herstellt, kristallisiert aus Alkohol und zeigt den Schmelzpunkt von 184—185°.

3,690 mg Subst. gaben 0,568 cm³ N_2 (19°, 738 mm).
$C_{19}H_{22}ON_4$ Ber. N 17,39 %.
Gef. N 17,47 %.

Im Rohr entsteht bei ca. 100° mit Ueberschuß von Methyljodid etwa aus 1,3 g N-Methyl-tetrahydrochinolyl-4-acetophenon und aus 1,4 g Methyljodid in 1 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst das Jodmethylat in quantitativer Ausbeute. Es kristallisiert aus Methylalkohol weiß und nadelförmig aus und hat den Schmelzpunkt 182—183°.

4,656 mg Subst. gaben 0,152 cm³ N_2 (22°, 739 mm).
$C_{19}H_{22}O$ N J Ber. N 3,44 %.
Gef. N 3,67 %.

Die Körper, die mit Stickoxyden oder mit salpetriger Säure entstehen, sind nicht als Nitrosamine anzusprechen. Sie konnten nicht rein erhalten werden.

Herstellung von N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-phenylessigester.

6,5 g Chinolin und 6,5 g Dimethylsulfat läßt man reagieren und löst das feste Produkt in 50 cm³ absolutem Methylalkohol. 2 g Natrium löst man dann in 50 cm³ absolutem Methylalkohol, setzt 8,2 g Phenylessigester hinzu, kühlt beide Lösungen mit Eis auf etwa 0° ab und läßt die Dimethylsulfatchinolinlösung langsam hinzutropfen. Die Lösung verfärbt sich mitunter, wird dann bald dick und breiig, und es beginnt ein fester Körper auszukristallisieren. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen und gießt dann auf zerkleinertes Eis, das man mit etwa 20 cm³ konzentrierter Salzsäure angesäuert hat. Die Säure hat den Zweck, die Schmiere, die das feste Produkt teilweise umgibt, in Lösung zu bringen. Man saugt den festen Körper scharf ab. Manchmal muß man auch den auf Ton gepreßten Körper mit wenig Essigester oder Benzol behandeln. Den in der Kälte scharf getrockneten Körper kann man aus Petroläther schön kristallisiert erhalten. Einmal völlig gereinigt, ist die Substanz sehr lange beständig. Sie färbt sich jedoch oberflächlich rot.

Der Körper ist fast weiß und nadelförmig kristallisiert. Gegen wasserähnliche Lösungsmittel wie Alkohol ist der Kör-

per ebenso wie das Acetophenonkondensationsprodukt (1) äußerst empfindlich. Der Schmelzpunkt liegt bei 121—122° (Formel 2). Die Ausbeute ist günstigenfalls 70% der Theorie.

3,404 mg Subst. gaben 9,795 mg CO_2 und 2,055 mg H_2O.
5,470 mg Subst. gaben 0,231 cm^3 N_2 (20,5°, 740 mm).
$C_{20}H_{21}ON$ Ber. C 78,14 H 6,88 N 4,55 %.
Gef. C 78,38 H 6,75 N 4,78 %.

Der Körper ist eine Base. Mit **Pikrinsäure** entsteht hier analog wie beim Acetophenonkondensationsprodukt **Methylchinolinpikrat.** Pikrinsäure spaltet also auch diesen Körper auf unter Abspaltung der Seitenkette (Phenylessigester). Beim Versuch, den Ester zu verseifen, verschmiert der Körper völlig.

Herstellung von N-Methyl-tetrahydrochinolyl-4-phenylessigester.

N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-phenylessigester wird in Alkohol-Essigester-Gemisch (1:1) in der Kälte gelöst (etwa 15 g in ½ Liter Lösungsmittel) und bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur mit Nickelkatalysator hydriert. Auch dieser Körper nimmt innerhalb 4 bis 8 Stunden ein Molekül Wasserstoff auf. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erstarrt das Oel bald. Man kann die Substanz in schönen farblosen Prismen aus Alkohol kristallisieren, worin sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 118—119° (Formel 2 als Tetrahydroverbindung). Die Ausbeute ist höchstens 70 %.

4,352 mg Subst. gaben 12,355 mg CO_2 und 2,805 mg H_2O.
4,921 mg Subst. gaben 13,970 mg CO_2 und 3,215 mg H_2O.
4,945 mg Subst. gaben 0,204 cm^3 N_2 (18°, 726 mm).
4,505 mg Subst. gaben 0,181 cm^3 N_2 (20°, 751 mm).
$C_{20}H_{23}ON$ Ber. C 77,63 H 7,30 N 4,53 %.
Gef. C 77,43; 77,47 H 7,21; 7,39 N 4,62; 4,63 %.

Das Hydrierungsprodukt gibt kein Pikrat, wird aber auch durch Pikrinsäure in keiner Weise verändert. Das Jodmethylat, das aus äquivalenten Teilen Jodmethyl und Hydrierungsprodukt entsteht, bleibt sirupös. Auch das Perchlorat und das salzsaure Salz sind nicht beständig, obwohl sie aus der absoluten ätherischen Lösung ausfallen. Beim Versuch, sie umzukristallisieren, hydrolysieren sie beide. Ein Nitrosamin gibt die Substanz nicht.

Verseifung des Hydrierungsproduktes.

Man kocht den hydrierten Körper (Formel 2 als Tetrahydroverbindung) mit wenig konzentrierter Salzsäure am Rückfluß. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein fester Körper ab, der, nachdem man stark mit Wasser verdünnt hat, abgesaugt werden kann. Er läßt sich zuerst aus Wasser umkristallisieren, wird dabei aber wasserunlöslich. Es liegt zuerst das salzsaure Salz vor, das in Gegenwart von Wasser hydrolysiert. Der chlorfreie Körper läßt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren und schmilzt bei 161—162° (Formel 3). Die Ausbeute ist ca. 50% der Theorie.

4,260 mg Subst. gaben 12,015 mg CO_2 und 2,565 mg H_2O.
6,886 mg Subst. gaben 0,309 cm³ N_2 (18,5°, 740 mm).
$C_{18}H_{19}ON$ Ber. C 76,82 H 6,81 N 4,98 %.
Gef. C 76,92 H 6,74 N 5,12 %.

Die freie Säure lößt sich in Natriumkarbonatlösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Sie gibt ebenfalls kein Nitrosamin.

Herstellung von N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-desoxybenzoin.

6,5 g Chinolin und 6,5 g Dimethylsulfat, die sich zu Dimethylsulfatchinolin umsetzen, werden zusammen mit 9,8 g Desoxybenzoin in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Aus 2,6 g Natrium und 50 cm³ absolutem Alkohol stellt man sich eine Alkoholatlösung her. Beide Lösungen kühlt man mit Eis ab und läßt dann die Alkoholatlösung zu der ersteren zutropfen. Den entstehenden Brei läßt man über Nacht in der Kälte stehen, gießt in schwach mit Salzsäure angesäuertes Eiswasser und trocknet das Produkt scharf, bevor man es aus Benzin umkristallisiert. Es ist weiß und zeigt den Schmelzpunkt 99—100° (Formel 4). Die Ausbeute ist 75% der Theorie.

3,725 mg Subst. gaben 11,565 mg CO_2 und 2,185 mg H_2O.
4,853 mg Subst. gaben 0,191 cm³ N_2 (19,5°, 726 mm).
$C_{24}H_{21}ON$ Ber. C 84,90 H 6,24 N 4,13 %.
Gef. C 84,69 H 6,54 N 4,39 %.

Auch dieser Körper **spaltet** sich mit **Pikrinsäure** und gibt **Methylchinolinpikrat.** Er gibt kein Nitrosamin.

Beim Hydrieren wird der Körper aufgespalten. Man kann quantitativ Desoxybenzoin zurückgewinnen. Aus der Schmiere, die den basischen Teil enthält, kann nichts Brauchbares erhalten werden.

Herstellung von N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-benzylcyanid.

Nach H. Brunner [9]) werden 13 g Dimethylsulfatchinolin (aus 6,5 g Chinolin und 6,5 g Dimethylsulfat) und 5,8 g Benzylcyanid in 100 cm^3 absolutem Alkohol gelöst. Unter starker Kühlung läßt man eine Lösung von 2,3 g Natrium in 50 cm^3 Alkohol zutropfen. Nach eintägigem Stehen in der Kälte gießt man auf Eis, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und saugt ab. Der Körper läßt sich aus Alkohol umkristallisieren, besser jedoch aus Essigester, und zeigt den Schmelzpunkt von 123°. Er kristallisiert in schönen weißen Prismen und ist verhältnismäßig beständig (Formel 5). Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

Mit **Pikrinsäure** entsteht wiederum **Methylchinolinpikrat.**

Hydrierung von N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-benzylcyanid.

N-Methyl-1,4-dihydrochinolyl-4-benzylcyanid [9] u. [12]) (5), das man vorher aus Essigester umkristallisiert, wird in Essigester gelöst (15 g in ½ Liter Lösungsmittel) und bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur hydriert. Es nimmt etwa drei Molekül Wasserstoff auf.

Nach der Hydrierung ist Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen. Ferner entsteht bei der Hydrierung Kohlendioxyd, was man mit Barytwasser nachweisen kann. Aus beiden Gasen bildet sich Ammoniumkarbonat, das in geringen Mengen beim Abdestillieren des Lösungsmittels zuerst sublimiert. Das Oel, das zurückbleibt, wird in Aether gelöst und mit ätherischer Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt. Man löst das Chlorhydrat in Wasser. In der Kälte kristallisiert das Chlorhydrat in weißen Blättchen aus. Man kristallisiert zum Schluß aus Alkohol und findet den Schmelzpunkt 262—263°.

Die Ausbeute beträgt höchstens 40 % der Theorie (Freie Base Formel 6).

4,839 mg Subst. gaben 13,045 mg CO_2 und 3,380 mg H_2O.
5,275 mg Subst. gaben 14,225 mg CO_2 und 3,650 mg H_2O.
4,966 mg Subst. gaben 13,409 mg CO_2 und 3,490 mg H_2O (0,006 mg Rst.).
5,404 mg Subst. gaben 14,600 mg CO_2 und 3,690 mg H_2O.
2,848 mg Subst. gaben 0,125 cm^3 N_2 (21°, 757 mm).
3,666 mg Subst. gaben 0,170 cm^3 N_2 (17,5°, 742 mm).
11,800 mg Subst. gaben 6,600 mg Ag Cl.

$C_{16}H_{20}NCl$ Ber. C 73,40 H 7,70 N 5,35 Cl 13,55%
Gef. C 73,56; 73,70 H 7,82; 7,76 N 5,00; 5,32 Cl 13,83%
73,73; 73,70 7,87; 7,62

Aus dem Chlorhydrat läßt sich Base 1 gewinnen. Die Base 2 erhält man durch alkalische Extraktion der Mutterlauge der Base 1.

Base 1.

Das salzsaure Salz kann man durch Vakuumdestillation reinigen. Die Destillierbarkeit eines Salzes ist kein allzu häufiger Fall. Am besten zieht man zur Erklärung als Vergleich die Sublimation von Ammoniumchlorid herbei. Der Schmelzpunkt liegt bei 262—263°, der Siedepunkt ca. 100° höher.
Zur Gewinnung der freien Base wird das salzsaure Salz mit viel Natronlauge versetzt und dann im Extraktionsapparat 5—6 Stunden mit Aether extrahiert. Man erhält eine farblose, klare, dicke Flüssigkeit, die unter 14 mm bei 187° destilliert. Durch Destillation erfolgt endgültige Reinigung der Base 1 (Formel 6). Die Ausbeute ist bei sorgfältigem Arbeiten 90 % der Theorie.

4,957 mg Subst. gaben 15,440 mg CO_2 und 3,750 mg H_2O.
4,532 mg Subst. gaben 14,085 mg CO_2 und 3,410 mg H_2O.
3,095 mg Subst. gaben 0,172 cm³ N_2 (21,5°, 743 mm).
3,324 mg Subst. gaben 0,179 cm³ N_2 (22,5°, 743 mm).

$C_{16}H_{19}N$ Ber. C 85,27 H 8,50 N 6,22 %.
Gef. C 84,98; 84,80 H 8,47; 8,42 N 6,30; 6,08 %.

Die Flüssigkeit ist eine starke Base und gibt außer dem salzsauren Salz, das schon bei Zugabe von Salzsäure auskristallisiert, ein Pikrat und ein Perchlorat. Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung der Flüssigkeit bei Zugabe von alkoholischer Pikrinsäure aus. Nach der Umkristallisation aus Alkohol zeigt es den Schmelzpunkt von 147—148°. Das Perchlorat entsteht beim Verreiben von 60%iger Perchlorsäure mit der freien Base auf dem Uhrglas. Aus Wasser, dem man wenig Perchlorsäure zusetzt, kann man umkristallisieren und findet den Schmelzpunkt von 179—180°. Beim Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbad kann man das Jodmethylat unter Zusatz von 1 g Natriumhydroxyd in ca. 20 cm³ absolutem Methylalkohol herstellen. Nach nicht allzu langer Zeit bildet sich ein Kristallbrei, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Die entstehenden langen Prismen schmelzen bei 164—165° (Formel 7). Die Ausbeute ist quantitativ.

5,228 mg Subst. gaben 10,875 mg CO_2 und 3,030 mg H_2O (0,007 mg Rst.).
3,204 mg Subst. gaben 0,100 cm³ N_2 (20°, 753 mm).
16,550 mg Subst. gaben 10,110 mg Ag J.

$C_{18}H_{24}NJ$ Ber. C 56,67 H 6,35 N 3,68 J 33,30 %.
Gef. C 56,82 H 6,50 N 3,60 J 33,02 %.

Das Jodmethylat läßt sich ebenso wie das salzsaure Salz destillieren. Das Auftreten eines ammoniakalischen Geruches bei der Destillation hat zu folgendem Versuch Anlaß gegeben: 5 g Jodmethylat werden im Bombenrohr ca. 12 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres stellt man fest, daß sich ein Gas entwickelt hat, d. h. daß im Rohr nach der Reaktion ein starker Ueberdruck herrscht. Die im Rohr befindliche braunschwarze Masse wird in Aether aufgenommen, der Aether dann getrocknet und abdestilliert. Die schmierige Flüssigkeit wird der Vakuumdestillation unterworfen. Bei ca. 140° unter 14 mm geht etwa 0,5 g einer leicht gelben Flüssigkeit über, die, trotzdem sie noch nicht ganz rein ist, der Analyse unterworfen wird. Der Körper ist nicht mehr in konzentrierten Säuren löslich. Sein Geruch ist dem eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (etwa Toluol) ähnlich. Es ist *α*-Methyldibenzyl (Formel 8).

5,160 mg Subst. gaben 17,295 mg CO_2 und 3,700 mg H_2O.
2,675 mg Subst. gaben 0,010 cm^3 N_2 (26,5°, 748 mm).

$C_{15}H_{16}$ Ber. C 91,77 H 8,22 N 0,00 %.
Gef. C 91,41 H 8,02 N 0,40 %.

Herstellung des Nitrosamins und dessen Reaktionen.

Die freie Base I (Formel 6) löst man in wenig Eisessig, setzt einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und kühlt ab, soweit es der Eisessig erlaubt. Unter weiterer Kühlung läßt man ebenfalls gut gekühlte Natriumnitritlösung solange zutropfen, bis Jodkalium-Stärke-Papier gebläut wird. Den Niederschlag, der sich auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser noch verstärkt, saugt man nach kurzem Aufbewahren in der Kälte ab, trocknet ihn scharf im Exsikkator und kristallisiert ihn dann aus Petroläther um. Man erhält so kleine, weiße Blättchen, die bei 49—50° schmelzen. Die Ausbeute ist bei sorgfältigem Arbeiten fast quantitativ.

5,068 mg Subst. gaben 14,005 mg CO_2 und 3,220 mg H_2O.
5,130 mg Subst. gaben 14,205 mg CO_2 und 3,230 mg H_2O.
2,270 mg Subst. gaben 0,215 cm^3 N_2 (22,5°, 766 mm).
2,370 mg Subst. gaben 0,225 cm^3 N_2 (23°, 758 mm).

$C_{18}H_{18}ON_2$ Ber. C 75,54 H 7,14 N 11,02 %.
Gef. C 75,41; 75,55 H 7,11; 7,05 N 11,02; 10,92 %.

Das Nitrosamin läßt sich nach E. Fischer reduzieren. Man löst 1 g des Nitrosamins in 10 g Eisessig, kühlt mit Eis ab und

gibt im Laufe von 1 bis 1½ Stunden ca. 5 g Zinkstaub unter starkem Umschütteln hinzu. Beim alkalischen Ausäthern erhält man eine farblose, sirupöse Flüssigkeit, die ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme leicht zu Silber reduziert. Die Reduktionswirkung zeigt sich ebenfalls, wenn man in eine heiße Lösung von Cupriacetat in Essigsäure eine Lösung des Hydrazins in Eisessig zutropfen läßt. Es scheidet sich dann bald rotes Cuprooxyd aus. Die Stellung der Nitrosogruppe am Stickstoff ist dadurch bewiesen. Das Hydrazinderivat ist unbeständig und entwickelt schon beim Stehen an der Luft Ammoniak. Das zersetzte Hydrazinderviat gibt ein Perchlorat vom Schmelzpunkt 179—180° und ein salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 262—263°. Die Salze sind mit denen der Ausgangsbase 1 (Hydrierungsprodukt) identisch, wie der Mischschmelzpunkt beider Körper und die Analyse des salzsauren Salzes ergibt.

Bei der Hydrierung mit Nickelkatalysator erhält man aus dem Nitrosamin direkt die Ausgangsbase zurück. Bei der Hydrierung entsteht Ammoniak. Das Oel, das nach Abdampfen des Lösungsmittels (Essigester) zurückbleibt, gibt ebenfalls die beiden oben beschriebenen Salze.

Bromierung der Base 1 (Hydrierungsprodukt).

Löst man eine bestimmte Menge der Base (Sdp. 187°/14 mm) in Chloroform und läßt eingestellte, normale Bromlösung in Chloroform zutropfen, so kann man mit Jodkalium-Stärke-Papier feststellen, daß ein Molekül Brom aufgenommen wird. Der kristalline Körper, der sich bald ausscheidet, wird abgesaugt. Er läßt sich aus Eisessig oder Alkohol umkristallisieren, ist weiß und schmilzt bei 260°. Die Ausbeute ist quantitativ.

5,421 mg Subst. gaben 12,500 mg CO_2 und 3,030 mg H_2O.
3,100 mg Subst. gaben 0,118 cm^3 N_2 (21°, 758 mm).
$C_{16}H_{18}N$ Br Ber. C 63,14 H 5,97 N 4,54 Br 26,28 %.
Gef. C 62,91 H 6,26 N 4,41 Br 25,93 %.

Der Körper hat die empirische Formel $C_{16}H_{18}N$ Br, die freie Base $C_{16}H_{19}N$. Er entsteht aus der Base durch Ersatz eines Wasserstoffs durch ein Bromatom. Die Bromwasserstoffentwicklung ist deutlich wahrzunehmen. Reduziert man das in Eisessig aufgeschlämmte Bromid in der Kälte mit Zinkstaub, so geht der schwer lösliche Körper langsam in Lösung. Das Oel, das man beim alkalischen Extrahieren nach Abdampfen des Aethers erhält, ist die Ausgangsbase 1, was die Mischschmelzpunkte des Perchlorates und des salzsauren Salzes beweisen. Der Körper ist ein kernsubstituiertes Bromderviat.

Base 2.

Die Base 2 erhält man durch alkalische Extraktion der Mutterlaugen des salzsauren Salzes der Base 1 mit Aether. Nach Abdampfen des getrockneten Aethers erhält man eine Flüssigkeit, die sich im Vakuum destillieren läßt und bei 117—118° unter 14 mm siedet. Sie ist farblos und etwas ölig und hat einen an Anilin erinnernden Geruch .

4,954 mg Subst. gaben 14,850 mg CO_2 und 4,010 mg H_2O.
5,426 mg Subst. gaben 16,305 mg CO_2 und 4,320 mg H_2O.
2,433 mg Subst. gaben 0,205 cm^3 N_2 (22,5°, 743 mm).
2,590 mg Subst. gaben 0,215 cm^3 N_2 (23°, 756 mm).
Ber. C 81,79; 81,98 H 9,06; 8,91 N 9,51; 9,44 %.

Die Base 2 gibt kein Nitrosamin. Jedoch läßt sie sich benzoylieren. Setzt man zu einigen Tropfen der Base etwa ebensoviel Benzoylchlorid und etwas Natronlauge hinzu, so erstarrt die Mischung beim Durcharbeiten mit einem Glasstab bald unter Erwärmung. Der entstehende, völlig weiße, feste Körper wird aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt bei 116—117°.

5,201 mg Subst. gaben 15,225 mg CO_2 und 3,120 mg H_2O
(0,006 mg Rst.).
2,822 mg Subst. gaben 0,151 cm^3 N_2 (21°, 745 mm).
Ber. C 79,95 H 6,72 N 6,09 %.

Die Base 2 wurde nicht näher untersucht.

Reissertscher Körper und Pikrinsäure.

2,6 g Reissertscher Körper (N-Benzoyl-2-cyan-2,3-dihydrochinolin) werden in absolutem Alkohol gelöst, mit 2,4 g Pikrinsäure versetzt und am Rückfluß mehrere Stunden gekocht. Es entwickelt sich Blausäure und bald entsteht ein Niederschlag, der aus feinen, gelben Nadeln besteht, und dessen Menge sich langsam vergrößert. Man kristallisiert aus Alkohol um und findet den Schmelzpunkt 201—202°. Durch Mischschmelzpunkt konnte bewiesen werden, daß der Körper mit **Chinolinpikrat** identisch ist. Nach dem Abfiltrieren des Chinolinpikrates destilliert man den Alkohol vorsichtig ab. Es bleibt eine durch Verunreinigung gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 210° destilliert und die am Siedepunkt und am Geruch als **Benzoesäureäthylester** erkannt worden ist, und sie in üblicher Weise zu Benzoesäure verseift werden konnte. Die Ausbeute an Benzoesäureäthylester ist fast quantitativ dem Benzoylrest entsprechend.

2,6 g Reissertscher Körper werden in absolutem Benzol wie oben mit 4,8 g Pikrinsäure gekocht. Es entsteht wieder **Chinolinpikrat,** das abgesaugt und wie oben nachgewiesen wird. Die benzolische Lösung wird mit Wasserdampf destilliert. Es geht alles Benzol über, ferner etwas Benzaldehyd und Chinolin. Das Benzaldehyd wird als Semikarbazon, das Chinolin als Pikrat identifiziert. In der Vorlage bleibt ein fester, krustiger Körper, der abgesaugt, getrocknet und dann mit Benzol ausgekocht wird. Man läßt das Benzol eindunsten, und es bleibt ein Körper, der aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 162—163° zeigt. Durch Mischschmelzpunkt wird er als **Trinitrophenylester** der **Benzoesäure** erkannt. Das beim Kochen mit Benzol unlöslich Gebliebene ist weiteres Chinolinpikrat.

Die Ausbeuten an Ester und an Chinolinpikrat sind quantitativ. (Formulierung siehe theoretischer Teil).

Anhang.

Kondensation von Dimethylsulfatchinolin mit Nitromethan.

13 g Dimethylsulfatchinolin (aus 6,5 g Chinolin und 6,5 g Dimethylsulfat) und 3,1 g Nitromethan werden in 300 cm^3 Wasser gelöst, das 40 g Kaliumferricyanid enthält. Die mit Eis auf 0° abgekühlte Lösung wird langsam mit 15 cm^3 Natronlauge unter Rühren versetzt. Der bald entstehende, flockige, schmutzige, rotbraune Niederschlag wird abgesaugt. Man erhält den Körper in schönen, verfilzten Nadeln aus Wasser. Alkohol eignet sich ebenfalls zum Umkristallisieren. Er gibt kein Pikrat. Der Zersetzungsschmelzpunkt liegt bei 195—196°. Brunner und Kaufmann geben an, daß sie den Körper in feinen, verzweigten, gelb-braunen Nadeln aus Wasser, in orange-gelben Nadeln von mehreren Centimeter Länge aus Alkohol erhalten. Ihr Produkt schmilzt bei 196—198° und bräunt sich schon bei 192° (Formel 9).

4,294 mg Subst. gaben 10,370 mg CO_2 und 2,030 mg H_2O.
3,950 mg Subst. gaben 9,550 mg CO_2 und 1,840 mg H_2O.
3,307 mg Subst. gaben 0,407 cm^3 N_2 (20,5°, 746 mm).
3,107 mg Subst. gaben 0,386 cm^3 N_2 (22°, 747 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_2$	Ber. C 65,32	H 4,99	N 13,86 %.
	Gef. C 65,86; 65,94	H 5,29; 5,21	N 14,05; 14,13 %.
Analyse von Brunner:	C 65,8	H 5,151	N 13,5; 13,3 %.

Kondensation von Dimethylsulfatchinolin mit Phenylmethylpyrazolon.

26 g Dimethylsulfatchinolin (aus 13 g Dimethylsulfat und 13 g Chinolin) löst man in 300 cm^3 Wasser, ferner 17,5 g Phenylmethylpyrazolon in 300 cm^3 Wasser, das mit 30 cm^3 konzentrierter Natronlauge versetzt worden ist. Unter Rühren und unter Kühlung — die Temperatur soll nicht über 5° steigen — läßt man jetzt die Dimethylsulfatchinolinlösung langsam zur alkalischen Phenylmethylpyrazolonlösung tropfen. Bald färbt sich die Lösung rot, und es fällt ein roter Körper aus, der die Lösung in einen dicken Brei umwandelt. Man läßt in der Kälte stehen, saugt ab und wäscht gut mit Wasser, um die Alkalilauge zu entfernen. Umkristallisieren läßt sich das Rohprodukt, das bei ca. 110° unter Zersetzung schmilzt, nicht, da es verschmiert. Man löst das Rohprodukt in Eisessig, setzt tropfenweise 20%ige Perchlorsäure zu und saugt dann den gelblichen Niederschlag ab. Das Perchlorat ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, läßt sich jedoch aus viel Alkohol umkristallisieren und zeigt den Schmelzpunkt 267—268°. Es hat eine orange-gelbe Farbe und ist unbegrenzt haltbar (Freie Base Formel 10).

4,720 mg Subst. gaben 10,025 mg CO_2 und 1,890 mg H_2O (0,005 mg Rst.).
4,561 mg Subst. gaben 9,675 mg CO_2 und 1,860 mg H_2O.
3,077 mg Subst. gaben 0,265 cm^3 N_2 (23,5°, 761 mm).
2,901 mg Subst. gaben 0,247 cm^3 N_2 (22,5°, 761 mm).

$C_{20}H_{22}O_5N_3Cl$ Ber. C 57,47 H 4,83 N 10,06 %.
Gef.. C 58,00; 57,91 H 4,49; 4,57 N 9,92; 9,84 %.

Aus dem Perchlorat läßt sich die Base nicht isolieren, da sie bei Zusatz von Lauge sofort verschmiert und in Aether und Benzol zu schwer löslich ist. Der Körper gibt kein Pikrat und wird von Pikrinsäure nicht gespalten.

Kondensation von Dimethylsulfatchinolin mit Dihydromuconsäure.

4 g Dimethylsulfatchinolin (aus 2 g Chinolin und 2 g Dimethylsulfat) werden in 100 cm^3 Wasser gelöst. Ferner werden 2 g Dihydromuconsäure mit verdünnter Natriumkarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion versetzt. Beide Lösungen gibt man zusammen, kühlt mit Eis ab und läßt unter Rühren 4 cm^3 konzentrierte Natronlauge zutropfen. Nach längerem Rühren bildet sich ein schwach rot gefärbter Körper, den man 12 Stunden in der Kälte stehen läßt, dann schwach ansäuert — dabei wird

die rote Lösung entfärbt — und absaugt. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Benzol, Benzin und Aether, sehr schwer in Wasser. Er läßt sich aus Alkohol, dem man in der Hitze tropfenweise Wasser bis zur Trübung zusetzt, umkristallisieren. Er ist ein rötlich gefärbtes Pulver und schmilzt unter Zersetzung bei 136—138°. Der Körper ist in Säure, nicht aber in Lauge löslich, ist also eine Base. Scheinbar ist bei der Synthese Dekarboxylierung eingetreten. Der Körper ist beständig.

4,588 mg Subst. gaben 13,375 mg CO_2 und 2,990 mg H_2O.
3,070 mg Subst. gaben 0,250 cm^3 N_2 (25,5°, 759 mm).
3,119 mg Subst. gaben 0,268 cm^3 N_2 (23,5°, 748 mm).

$C_{16}H_{17}O_4N$ Ber. C 66,87 H 5,97 N 4,88 %.
Gef. C 79,51 H 7,28 N 9,30; 9,47 %.

Die berechneten Werte ergeben sich unter der Voraussetzung, daß die Dihydromuconsäure sich mit einer der beiden CH_2-Gruppen in bekannter Weise mit dem Dimethylsulfatchinolin kondensiert. Die Analyse zeigt, daß ein Körper mit wesentlich anderer Konstitution entsteht. Die Berechnung des Atomverhältnisses ergibt die Formel: $C_{27}H_{30}O\,N_3$.

Curriculum vitae.

Am 26. Januar 1912 wurde ich, Hans Schwarzweiß, in Lukkenwalde bei Berlin als Sohn des praktischen Arztes Dr. Leo Schwarzweiß und seiner Ehefrau Else, geb. Josephsohn, geboren. Ich bin deutscher Staatsangehöriger, besuchte die Vorschule und das Reformrealgymnasium in Luckenwalde und bestand dort Ostern 1930 die Reifeprüfung. Von da ab studierte ich in Berlin Medizin und Chemie mit der Absicht, Mediziner zu werden. Im April 1933 bestand ich die ärztliche Vorprüfung. Da für mich als Nichtarier die Beendigung des medizinischen Studiums nicht mehr möglich war, widmete ich mich seit dem Sommersemester 1933 hauptsächlich dem Studium der Chemie. Im April 1933 bestand ich bei den Herren Professoren Dr. W. Schlenk und Dr. E. Tiede das erste Verbandsexamen.

Ende Oktober 1936 ging ich nach Basel, da ich in Deutschland auch das Chemiestudium nicht mehr beenden konnte. Hier legte ich bei Herrn Professor Dr. H. Rupe das Vorexamen in organischer Chemie ab. Vom Wintersemester 1936 bis zum Sommersemester 1939 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt, die unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rupe entstand. Im Laufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: Behrens, Bodenstein, Bonhöfer, Bürki, Diels, Fick, H. Fischer, Hesse, Heubner, Hahn, A. Hagenbach, Holzlöhner, Krause, Kauffmann, W. Kuhn, Leuchs, Magnus, Nernst, Ohle, H. Rupe, P. Ruggli, W. Schlenk, Steudel, Schütz, Trendelenburg, W. Traube, Tiede, Thielo, Verzàr, Weißenberg, Westphal, L. Wolf, Zeiß, Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. H. Rupe für seine Ratschläge und Anregungen, Herrn Dr. Collin für seine Mithilfe und sein Interesse an der Arbeit, sowie beiden Herren für das mir erwiesene Wohlwollen meinen Dank auszusprechen.